

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-305162

⑬ Int. Cl. 4

C 08 L 75/04  
C 08 K 5/34

識別記号

NGB  
K B G

庁内整理番号

7602-4J  
6845-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 発泡ポリウレタン組成物

⑯ 特 願 昭62-141808

⑰ 出 願 昭62(1987)6月5日

⑱ 発 明 者 三 浦 博 之 兵庫県加古郡稲美町六分一字大辻山1182番地 東洋ゴム工業株式会社明石寮

⑲ 発 明 者 井 上 薫 大阪府茨木市五十鈴町3番28号

⑳ 出 願 人 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 大島 泰甫

明 細 書

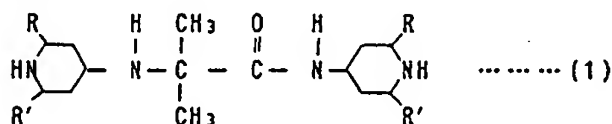
1. 発明の名称

発泡ポリウレタン組成物

2. 特許請求の範囲

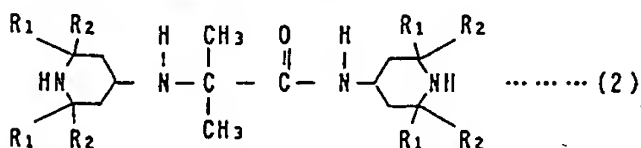
(1) 発泡ポリウレタン配合物中に、複合安定剤として酸化防止剤、酸化防止助剤、紫外線吸収剤等の劣化防止助剤と共に、

一般式(1式)、



(但し、R、R' は少なくとも一方が分岐を有する低級脂肪族炭化水素基)

または、一般式(2式)、



(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は同一または異なる低級脂肪族炭化水素基)で示される安定剤が含有されていることを特徴とする発泡ポリウレタン組成物。

(2) 酸化防止剤がヒンダードフェノール系、酸化防止助剤がホスファイト系、紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系である特許請求の範囲第1項記載の発泡ポリウレタン組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、主として靴底用等に使用される発泡ポリウレタン組成物で、特に、熱や紫外線、燃焼ガスあるいは廃ガス(NO<sub>x</sub>ガス)などの外的刺激に対する発泡ポリウレタンの黄変劣化に対する、より安定化を目差した発泡ポリウレタン組成物に関するものである。

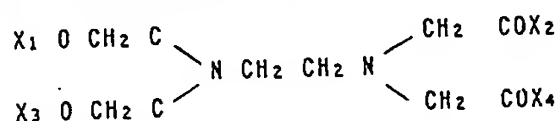
(従来の技術)

従来、発泡ポリウレタン弾性体は、すぐれたクッション性を有し、また、発泡体であるにもかかわらず耐摩耗性にすぐれており、甲皮等と一体発泡が可能である等多くの利点を有するものであるが、熱や紫外線、燃焼ガスあるいは廃ガスなどの外的刺激によって黄変劣化する欠点が指摘され、その改良が求められていた。特に白色製品や色彩

製品においては、物性の低下の外に商品価値を著しく低下するものである。従来、ポリウレタンの耐候性改良に対しては、ポリウレタン重合体中に、一般の酸化防止剤、酸化防止助剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤を含有させることで耐候性が改良されることは知られている事柄である。

なお、黄変防止の安定剤として、特公昭45-38429号公報（発明の名称—安定化されたポリウレタン組成物）には、燃焼ガスに対して黄変ないし焼けの現象を呈する欠点を改良するポリウレタン組成物が示されている。

すなわち、特許請求の範囲において、  
「ウレタン重合体及び一般式A



（但し、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{X}_3$ 、 $\text{X}_4$ は同一または異なるアルコール残基またはアミノ残基である）で示される化合物とからなる安定化された重合体組成物。」が示され、このようなエチレンジアミン

100重量部、

(b) ポリイソシアネートは非芳香族ポリイソシアネートであって、 $\alpha$ -水素（NCO基が結合する炭素に結合した水素）の平均数が1.8個以下、NCOインデックスが90～130、

(c) 架橋剤は少なくとも2個の水酸基を有し

OH価300以上の低分子ポリオール、

(d) 触媒は有機金属塩、

(e) 黄変防止剤は酸化防止剤、酸化防止助剤、

紫外線吸収剤および紫外線安定剤からなり、

上記各成分を配合したポリウレタン生成組成物を反応させてハードセグメント30～60重量%のポリウレタンを得ることを特徴とする無黄変性一体スキン層付きポリウレタン成型品の製造法。

2. ポリウレタン生成組成物は、低沸点ハロゲン化炭化水素からなる発泡剤を含むものである特許請求の範囲第1項記載の無黄変性一体スキン層付きポリウレタン成型品の製造法。

3. 黄変防止剤の酸化防止剤がヒンダードフェノール類、酸化防止助剤がホスファイト類もしくは

のテトラ酢酸系化合物を配合することにより耐ガス着色防止性が改良されることが示されている。また、この発明の詳細な説明において、本発明の組成物には公知のフェノール系酸化防止剤、とくにアルキリデンビスフェノール誘導体およびベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用することができることが記載されている。

以上のとおり、ソリッド状態のポリウレタン重合体を対象とした安定剤が開示されている。

また、特公昭59-28578号公報には、無黄変性一体スキン層付きポリウレタン成型品の製造法が示されている。

すなわち、特許請求の範囲において、

「1. ポリオール、ポリイソシアネート、架橋剤、触媒などからなるポリウレタン生成組成物を型の中で反応させて一体スキン層付きポリウレタン成型品を製造する方法において、

(a) ポリオールは末端エチレンオキシド付加率50%以上、OH価20～50にして2～8個の官能基を有するポリエステルポリオール

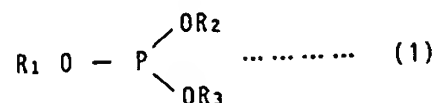
チオエーテル類、紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール類もしくはベンゾフェノン類、紫外線安定剤がヒンダードアミン類である特許請求の範囲第1項記載の無黄変性一体スキン層付きポリウレタン成型品の製造法。」の発明の要旨が記載されている。

また、特開昭61-126149号公報には、白色ポリウレタンの白色性を長期間にわたって維持させることのできるポリウレタン用複合安定剤が示されている。

すなわち、特許請求の範囲において、

「1. (a) 紫外線吸収剤、(b) 酸化防止剤及び

(c) 一般式



（ $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は同一もしくは異なるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基を表わす。）で表わされ且つそのリン含量が4.0～14.0重量%の範囲で

ある亜リン酸エステルとからなるポリウレタン用複合安定剤。

2. 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン用複合安定剤。

3. 酸化防止剤がオルト位に少なくとも1個の分岐低級脂肪族炭化水素基が結合したヒンダードフェノール化合物である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン用複合安定剤。

4. 一般式(1)で表わされる亜リン酸エステルが、6.0～8.0重量%のリン含有量を有するものである特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン用複合安定剤。」

以上の構成を要旨とするポリウレタン用複合安定剤が開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記のとおり、多くの従来技術が示されているが、この発明のような外部環境にさらされる発泡ポリウレタンにおいては、熱や紫外線、燃焼ガスあるいは廃ガス( $\text{NO}_x$ ガス)などの外的刺激の

族炭化水素基)で示される安定剤が含有されていることを特徴とする発泡ポリウレタン組成物。

以上、この構成を主体とする複合安定剤によって、変色防止を図るものである。

なお、この構成によって使用される酸化防止剤は、オルト位に少なくとも1個の分岐低級脂肪族炭化水素基を有するヒンダードフェノール類であって、その具体例としては、たとえば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート)などを好適なものとしてあげることができる。

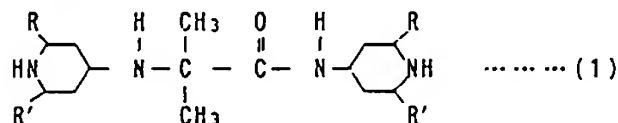
酸化防止助剤としては、ホスファイト類、たとえば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどが好適である。また、この発明に使用する最も好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール誘導体であって、そ

の影響を受けやすいため、従来の酸化防止剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤では不十分であり、これらの劣化防止剤と併用して使用され、より高度の相乗効果の得られる変色防止の安定剤の探究が必要である。

(問題点を解決するための手段)

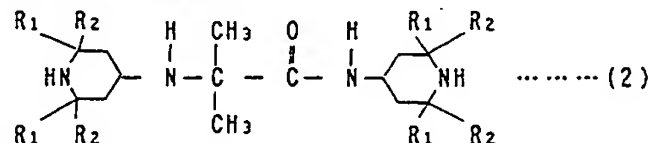
この発明は、発泡ポリウレタン配合物中に、複合安定剤として酸化防止剤、酸化防止助剤、紫外線吸収剤等の劣化防止助剤と共に、

一般式(1式)



(但し、R、R'は少なくとも一方が分岐を有する低級脂肪族炭化水素基)

または、一般式(2式)、



(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一または異なる低級脂肪

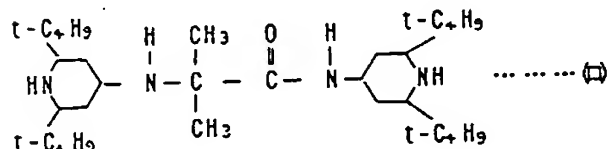
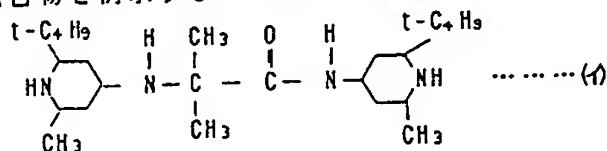
の具体例としては、たとえば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどをあげることができる。

上記これらの劣化防止剤と併用して使用する最も好ましい組み合わせの安定剤は、2-メチル-2-(2,6-ジ-tert-ブチル-4-ピペリジルアミノ)プロピオン酸-2',6'-ジ-tert-ブチル-4'-ピペリジルアミド、または、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラ-tert-ブチル-4-ピペリジルアミノ)プロピオン酸-2',2',6',6'-テトラ-tert-ブチル-4'-ピペリジルアミドと称呼される一連の化合物であって、その構造は、一般式(1)および(2)で示しうるものである。

従って、一般式(1式)においては、R、R'の少なくとも一方は、一般に、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、

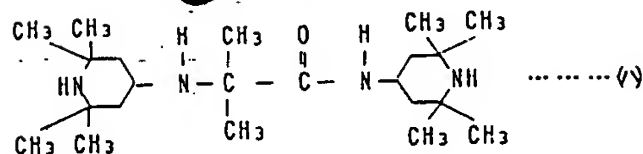
t-ペンチル基、イソヘキシル基などの炭素数3～7を有する分岐低級脂肪族炭化水素基であり、他方は炭素数1～7の直鎖低級脂肪族炭化水素基または上記のごとき分岐低級脂肪族炭化水素基である。

一般式(2式)においては、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、炭素数1～7を有する直鎖または分岐低級脂肪族炭化水素基であり、分岐低級脂肪族炭化水素基は、前記は1式と同様の基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。たとえば、この安定剤の具体例としては、以下の化合物を例示することができる。



第1表(ベース配合組成)

配 合 成 分		配合量(重量部)
ポリ レ成 ボ分 リ ( マR )	N-4042	35.0
	N-141	7.5
	ミリオネート HT	57.5
	NCO (%)	17
ポリ 成 成分 ( ルP )	N-4042	60.4
	N-141	30.2
	H <sub>2</sub> O	0.55
	SRX-295	0.5
	EG	9.24
	TEDA	0.5
R:P 混合比		100:85.5



なお、上記複合安定剤を構成する各劣化防止剤および安定剤の添加量については、特に限定するものでなく、使用条件に応じて適宜に決定しうるものである。これらの複合安定剤は、ポリオール成分中にあらかじめ分散させておくか、加熱溶解させて置くことが望ましい。また、発泡ポリウレタンエラストマーの成形においては、ワンショット法、セミプレポリマー法、プレポリマー法のいずれの方法も適用可能であるが、反応熱、反応速度の制御、配合比率、粘度の調製が容易、成形時の計量精度や配合効率が高等の点において、セミプレポリマー法が好適である。

#### (実施例)

次に、発泡ポリウレタンエラストマーのベース配合組成の一例を第1表に示す。

#### (注)

N-4042は、2官能アジベート系ポリエステルポリオール(日本ポリウレタン社製)、分子量2000、OH価56.1。

N-141は、2官能アジベート系ポリエステルポリオール(日本ポリウレタン社製)、分子量1000、OH価112.2。

ミリオネートMTは、日本ポリウレタン社製純MDI(ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート)。

SRX-295は、東レシリコン社製のシリコン系発泡助剤(シリコン整泡剤)。

EGは、エチレングリコール(日本触媒社製)。

TEDAは、トリエチレンジアミン(東洋ソーダ社製)。

上記第1表のベース配合組成に、この発明に係る複合安定剤を添加した実施例A(1~2)と比較例B(1~8)を第2表-1に示す。この複合安定剤を含む配合組成をモールド発泡して得られたポリウレタン発泡体の特性を第2表-2に示す。

(注)

BHTは、古河製薬社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤。

チヌビン-328は、チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤。

JP-360は、城北化学社製ホスファイト系酸化防止助剤。

Aは、実施例に使用した安定剤で、前記の具体例に示した(イ)式の安定剤である。

B-1は、ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート。

B-2は、ビス(1,2,2',6,6'-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート。

B-3は、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)。

B-4は、テトラカルボン酸とテトラメチルピペリジンとの結合構造。

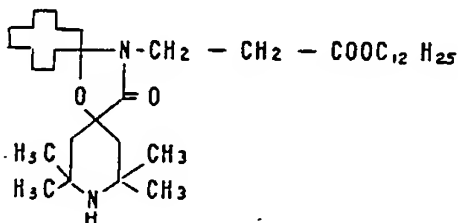
B-5は、B-1系構造で他製造会社の製品。

第2表-1

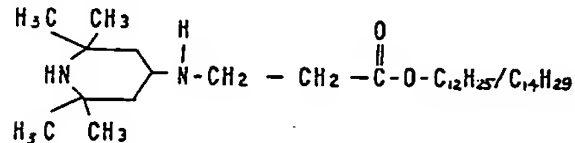
重量部

試料No.	実施例		比較例 B							
	A-1	A-2	1	2	3	4	5	6	7	8
BHT	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
チヌビン 328	0.5	"	"	"	"	"	"	"	"	"
JP-360	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
A	0.5	1	-	-	-	-	-	-	-	-
B-1	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
B-2	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
B-3	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
B-4	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
B-5	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
B-6	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
B-7	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
B-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

B-6は、



B-7は、



以下余白

第2表-2

試料No.	実施例		比較例 B							
	A-1	A-2	1	2	3	4	5	6	7	8
比重	0.45	"	"	"	"	"	"	"	"	"
硬度 (C)	70±3°	"	"	"	"	"	"	"	"	"
NOx 耐性 (YI)	2サイクル	12	8	25	27	28	30	25	28	25
	3サイクル	16	14	35	37	36	39	36	40	39
紫外線耐性 (YI)	10 Hr.	15	14	23	24	25	22	22	21	20
	20 Hr.	20	15	38	37	35	38	37	39	36
	30 Hr.	50	36	75	77	78	81	76	80	81

(注) YI は、エローインデックス (黄色度指数)

上表の酸化窒素ガス $\text{NO}_x$ に対する耐性試験は、試験片をJIS-L0855の規定に準じて行ない、酸化窒素ガスに45分×2回(合計90分)、45分×3回(合計135分)それぞれ暴露し、緩衝尿素溶液で後処理した後、試験片の黄変度を、デジタル測色色差計で測定し、エローインデックス(黄色度指数)で表示した。

紫外線に対する耐性試験法は、試験片をJIS-D0205の規定に基づいて、カーボンアーク灯のフェードメーターで照射(ブラックパネル温度 $60^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ 、照射時間10時間、20時間、30時間)した後、試験片の黄変度を、前記同様デジタル測色色差計で測定し、エローインデックス(YI)で表示した。

上記第2表-2に示すとおり、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の組み合わせよりなる劣化防止剤系に、前記1式または2式の構造の安定剤を併用することによって、比較例に示す他の安定剤と対比して、大きな相乗効果を発

揮し、 $\text{NO}_x$ 耐性および紫外線耐性において著しい向上効果が認められた。

§ なお、実施例試料の構成は、第1表のベース配合組成において、ポリオール成分(P)のN-4042のポリマー60.4重量部とN-141のポリマー30.2重量部の混合物に、第2表-1のBHTを1重量部、チヌビン328を0.5重量部、JP-360を1重量部とA(第2式系のこの発明に使用される安定剤(ハ式構造))を0.5重量部(試料No. A-1)または1重量部(試料No. A-2)の割合で添加し、2時間加熱攪拌溶解し、この溶液にエチレングリコール(EG)を9.24重量部、水を0.55重量部( $\text{H}_2\text{O}$ )、トリエチルジアミン(TEDA)を0.5重量部、シリコン整泡剤(SPX-295)を0.5重量部添加し、60~70℃で2時間攪拌混合し、ポリマー成分(P)の複合安定剤含有成分を調整した。

次に、プレポリマー成分(R)のN-4042のポリマー35.0重量部とN-141のポリマー7.5重量部の混合物(平均分子量1700)とミ

リオネートMTを57.5重量部を70℃で2時間反応して、プレポリマー成分(R)を調製した。

次いで、上記プレポリマー成分(R)100重量部に対しポリマー成分(P)85.5重量部の割合の組成に複合安定剤を含有させたポリマー成分を40~50℃で約10秒間攪拌混合した後、金型中に注入し、発泡硬化させ発泡ポリウレタンシート(幅2.45 cm×長さ15 cm)を得た。この試験片を酸化窒素ガスおよび紫外線に対する耐黄変性のテストに供した。

§ 比較例試料No. B-1~B-7の構成は、第2表-1の脚注に示すB-1~B-7のポリマーを、実施例Aの代わりに、それぞれ0.5重量部使用したこと以外は実施例と同じ方法で発泡ポリウレタンシートを作成し、耐黄変性テストに供した。

§ 比較例試料No. B-8の構成は、第1表のベース配合組成のポリオール成分(P)にBHTを1重量部、チヌビン328を0.5重量部、JP-360を1重量部の3成分だけを添加し、実施例試料と同様の方法で発泡硬化させ発泡ポリウレタ

ンシートを作成し、耐黄変性テストに供した。

(発明の作用効果)

この発明の発泡ポリウレタン組成物は、酸化防止剤、酸化防止助剤および紫外線安定剤等の劣化防止剤と共に一般式(1式)または(2式)に示す特定の構造を有するポリマーを使用することによって相乗作用を発揮し、従来の劣化防止剤含有の発泡ポリウレタンシートの著しい耐黄変性作用を発現することができ、現在の外部環境または屋内環境において使用されるポリウレタン発泡体として、すぐれた $\text{NO}_x$ 耐性および紫外線耐性を有し、多くの外的刺激条件に対応でき、長年に変色を防止する効果を発揮し、商品価値を高めると共に長年にわたる物性の安定性が確保され、長期の耐久性が期待できる。

代理人 弁理士 大島泰甫